



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-301973

(43)Date of publication of application : 16.11.1993

(51)Int.Cl.

C08J 5/12
B29C 65/02
B29C 65/70
B32B 25/08
B32B 27/00
// B29K 21:00
B29K 55:02
B29L 9:00

(21)Application number : 04-107571

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

(22)Date of filing : 27.04.1992

(72)Inventor : HIRAKAWA HIROSHI

(54) PRODUCTION OF BONDED COMPOSITE BODY OF ABS RESIN AND RUBBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composite body excellent in mechanical characteristics, electrical characteristics, adhesion, flexibility and elasticity and useful as an interior material, etc., by laminating a molding material consisting of ABS resin to a specific uncured rubber sheet and then integrally bonding the molding material to the rubber sheet by heating.

CONSTITUTION: A molding material consisting of ABS resin is laminated to an uncured rubber sheet consisting of a rubber composition containing a raw material rubber component having 37-39mN/m critical surface tension γ_c and then the molding material is integrally bonded to the rubber sheet by heating to provide the objective composite body.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-301973

(43)公開日 平成5年(1993)11月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/12	C E Q	9267-4F		
B 2 9 C 65/02		6122-4F		
65/70		2126-4F		
B 3 2 B 25/08				
27/00	1 0 4	7344-4F		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-107571

(22)出願日 平成4年(1992)4月27日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 平川 弘

神奈川県伊勢原市沼目3-35-2

(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

(54)【発明の名称】 A B S樹脂とゴムとの接着複合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 A B S樹脂と汎用ゴムとを接着一体化した複合体の製造方法を提供する。

【構成】 A B S樹脂からなる成形材料Aと臨界表面張力 γ_c が37~39ミリニュートン/メートルの原料ゴム成分を含有するゴム組成物からなる未加硫ゴムシートaとを積層した後加熱して接着一体化するか、又はA B S樹脂成形材料Aと臨界表面張力 γ_c が25~33ミリニュートン/メートルの原料ゴム成分を含有するゴム組成物からなる未加硫のゴムシートBとの間に、37~39ミリニュートン/メートルの原料ゴム成分含有ゴム組成物からなる未加硫ゴムシートa、メタクリル酸と酸化亜鉛と過酸化物とを含有する水素添加アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム組成物からなる未加硫ゴムシートb、イソブチル-イソブレン共重合体ゴム組成物からなる未加硫ゴムシートc及び超高分子量ポリエチレンシートdを介在させ、A/a/b/c/d/Bの順に積層した後加熱して接着一体化する。

【請求項１】 ＡＢＳ樹脂からなる成形材料と臨界面張力 γ_c が３７～３９ミリニュートン／メートルの原料ゴム成分を含有するゴム組成物からなる未加硫ゴムシートとを積層した後加熱して接着一体化するＡＢＳ樹脂とゴムとの接着複合体の製造方法。

【請求項２】 ＡＢＳ樹脂からなる成形材料Ａと臨界面張力 γ_c が $25\sim33$ ミリニュートン／メートルの原料ゴム成分を含有するゴム組成物からなる未加硫のゴムシートＢとの間に、 $37\sim39$ ミリニュートン／メートルの原料ゴム成分を含有するゴム組成物からなる未加硫ゴムシートａ、メタクリル酸と酸化亜鉛と過酸化物を含有する水素添加アクリロニトリル－ブタジエン共重合体ゴム組成物からなる未加硫ゴムシートｂ、イソプレン－イソブレン共重合体ゴム組成物からなる未加硫ゴムシートｃ及び削り出し方式により作製した超高分子量ポリエチレンシートｄを介在させ、Ａ／ａ／ｂ／ｃ／ｄ／Ｂの順に積層した後加熱して接着一体化するＡＢＳ樹脂とゴムとの接着複合体の製造方法。

[0 0 0 1]

【産業上の利用分野】本発明は、ABS樹脂にゴムを接着一体化した複合体の製造方法に関する。

〔従来の技術〕ABS樹脂は、優れた機械的、電気的性質により自動車の内装材、冷蔵庫、クーラー、掃除機、テレビ等各種の電気製品のキャビネット等の外装材などの多くの用途に使用されている。確かにABS樹脂は他の樹脂と比較して耐衝撃性に優れているものの、他の各種プラスチックと同様に硬くて弾性に乏しいため衝撃により割れたり、クラックを生じたりする欠点があった。

【 0003 】このような欠点は、柔軟で弾性に富み、各種汎用ゴムと積層し一体化することができれば解消可能であるが、ABS樹脂と汎用ゴムとは接着性に乏しく、強固に接着一体化した複合体を製造することができなかった。本発明者は、ABS樹脂と汎用ゴムとの接着性について鋭意検討を進めた結果、各種汎用ゴムの中で、臨界面張力 γ_c が高い37～39ミリニュートン/メートル（以下mN/mと略す）のABS樹脂のそれに近似する原料ゴム成分を含有するゴム組成物であればABS樹脂に対して選択的に接着することを知見し、この知見をベースにして第3の中間媒体を利用して上記以外の多くの汎用ゴムに対しても優れた接着性を有することを見出し、本発明に到達したものである。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ＡＢＳ樹脂と汎用ゴムとを接着一体化した複合体の製造方法を提供することにある。

【発明が解決しようとする課題】このような目的を達成

する本発明の第 1 の発明は、ABS 樹脂からなる成形材料と臨界面張力 γ_c が $37 \sim 39 \text{ mN/m}$ の原料ゴム成分を含有するゴム組成物からなる未加硫ゴムシートとを積層した後加熱して接着一体化することを特徴とするものである。

【0006】ここで、臨界表面張力 γ_c とは、昭和53年8月20日、丸善株式会社発行「化学便覧」基礎編Ⅰ】

(第3刷)、第618頁に記載されているように、固体面上で液体炭化水素その他の有機液体化合物の同族列が示す接触角を θ 、その液体の表面張力を γ とすると、 $\cos \theta$ と γ との関係は同族体の種類に関せず大体一本の直線となる。このとき、 $\theta = 0$ 、すなわち $\cos \theta = 1$ に相当する γ_c として定義される。ただし、本発明に定義する原料ゴム成分の臨界表面張力 γ_c は、上記固体の代わりに、 γ_c を測定しようとするゴムを熱プレスにより平坦にしたゴムサンプルを使用して同様に測定した値をいう。

【０００７】このように、各種ゴムの中で、 γc が $37 \sim 39 \text{ mN/m}$ の原料ゴム成分としては、代表的なものとしてアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（ NBR ）があり、その他に弗素ゴムやエビクロルヒドリンゴム等がある。 NBR は、共重合成分として ABS 樹脂と同様にアクリロニトリルを含有しているから、両者の臨界面張力 γc が近似すると考えられ、このことが ABS 樹脂と上記未加硫ゴムシートとの加熱による接着を可能にする。また、第２の発明は、 ABS 樹脂からなる成形材料 A と臨界面張力 γc が $37 \sim 39 \text{ mN/m}$ の原料ゴム成分以外の汎用ゴムとを接着するもので、臨界面張力 γc が $25 \sim 33 \text{ mN/m}$ の原料ゴム成分を含有するゴム組成物からなる未加硫のゴムシート（以下汎用ゴムシートと称する） B との間に、 γc が $37 \sim 39 \text{ mN/m}$ の原料ゴム成分を含有するゴム組成物からなる未加硫のゴムシート（以下高 γc ゴムシートと称する） a 、メタクリル酸と酸化亜鉛と過酸化物を含有する水素添加アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム組成物からなる未加硫ゴムシート（以下変性 NBR シートと称する） b 、イソプチル-イソプレン共重合体ゴム（ IIR ）組成物からなる未加硫ゴムシート（以下 IIR シートと称する） c 及び削り出し方式により作製した超高分子量ポリエチレンシート（以下超高分子量 PE シートと称する） d を介在させ、 A/a/b/c/d/B の順に積層した後加熱して接着一体化することを特徴とするものである。

【０００８】上述したように、ＮＢＲのような原料ゴム成分を含有する高 γ cゴムシートaは、水素添加アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（変性ＮＢＲシートに用いられているゴムを以下変性ＮＢＲと称する）に対しても同様に優れた接着性を有している。しかも、変性ＮＢＲはＩＩＲに対して良好な接着性を有するので、上述したＩＩＲをはじめとする多くの汎用ゴムに対して

優れた接着性を有する超高分子量PEシートdを使用することにより汎用ゴムシートBと接着することができる。したがって、これらNBR、変性NBR、IIR、超高分子量PEシートを組み合わせ、積層順序を定めることによって、ABS樹脂成形材料Aと汎用ゴムシートBとの両特性を有する複合体を製造することができる。

【0009】本発明に使用するABS樹脂としては、公知のアクリロニトリル、ブタジエン、スチレンのモノマーからなるABS樹脂がある。このABS樹脂としては、製造方式により種々の性質を有するものが得られるが、内部の分散構造はスチレン-アクリロニトリル共重合体をマトリックス（海）とし、この海にスチレンとアクリロニトリルがグラフト重合したポリブタジエンゴム粒子を島状に均一に分散した海島構造を有する機械的な性質が良好な樹脂がある。また、このABS樹脂は熱変形温度（ASTM D648試験による）が85℃～90℃の範囲であり、このABS樹脂を構成しているスチレン/アクリロニトリルのモノマー重量比は85/15～65/35の範囲で、好ましくは80/20～70/30の範囲がよい。

【0010】本発明において、汎用ゴムとして選択する γc が37～39mN/mの原料ゴム成分としてはNBRがあるが、 γc が上記範囲内であればNBRに限られるものではなく、その他に弗素ゴムやエピクロロヒドリンゴム等を包含する。このようなゴム成分は、好ましくは70重量%以上の範囲で配合し、これに硫黄等の加硫剤、カーボンブラック等の補強剤、老化防止剤、加硫促進剤、その他各々の原料ゴム成分を加硫する前に必要とされる各種ゴム薬品を、それぞれ所定量配合することができる。

【0011】本発明の第2の発明において、 γc が37～39mN/mの原料ゴム成分を含有するゴム組成物以外に選択される汎用ゴム含有ゴム組成物としては、その臨界面張力 γc が25～33mN/mの原料ゴム成分を含有している必要がある。これら汎用ゴム組成物に含まれる原料ゴム成分の γc の値が前記範囲外のときは、超高分子量PEシートdに対する接着性が低下し、本発明の接着複合体を製造することができなくなる。上記範囲の γc を有する原料ゴム成分の例としては、IIR（ $\gamma c=27\text{mN/m}$ ）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム（EPDM、 $\gamma c=28\text{mN/m}$ ）、天然ゴム（NR、 $\gamma c=31\text{mN/m}$ ）、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR、 $\gamma c=33\text{mN/m}$ ）等を挙げることができる。これらは単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0012】本発明の第2の発明に中間媒体として使用する変性NBRゴム組成物としては、エチレン性不飽和ニトリル単位を10～60重量部、共役ジエン単位を30重量部以下含有する水素添加NBR100重量部に対し、メタクリル酸を20～60重量部、酸化亜鉛を10

～60重量部、有機過酸化物を0.5～20重量部配合した組成物がある。

【0013】本発明の第2の発明に使用するIIRゴム組成物も特に限定されるものではなく、IIRを原料ゴム成分として含有し、硫黄等の加硫剤、カーボンブラック等の補強剤、老化防止剤、加硫促進剤、その他の各種ゴム薬品を、それぞれ所定量配合した公知のゴム組成物を挙げることができる。本発明において、削り出し方式により作製した超高分子量PEシートdとは、超高分子量のポリエチレン粉末を加熱加圧シンタリングして円柱状の成形物を作製し、この成形物をその周方向に薄肉に削ってシート状又はフィルム状に切り出したものをいう。この超高分子量PEシートdは上記IIRシートcに対して優れた接着性を有すると共に、上述した汎用ゴムシートBに対して良好な接着性を有している。このため、超高分子量PEシートdは、ABS樹脂成形材料Aと汎用ゴムシートBとの接着を間接的に可能にする。

【0014】本発明の第2の発明に使用する超高分子量PEシートdは、分子量100万以上のポリエチレンからなるものがよい。この分子量が100万以上であることにより、IIRシートcや汎用ゴムシートBに対する接着性をより一層向上することができる。また、超高分子量PEシートdは10～200 μm の範囲の厚さであることが好ましい。この厚さを10 μm 以上にするることにより引張強度や弾性率を大きくし、補強効果を付与することができる。一方、200 μm 以下にすることにより接着部分の柔軟性を確保することができる。

【0015】本発明の第1の発明においては、上述のABS樹脂を、公知の射出成形、押出成形、圧延成形等の手段により成形材料に適宜成形し、他方、上述の高 γc の原料ゴム成分を含有するゴム組成物を同様にプレフォームして未加硫の高 γc ゴムシートに成形する。高 γc ゴムシートはスチールコード、ナイロン、ポリエステル、アラミド等の各種有機繊維コードにより補強したものであってもよい。これらABS樹脂成形材料と高 γc ゴムシートの厚さは、特に限定されるものではないが、少なくとも0.05mm以上であることが望ましい。

【0016】第1の発明において、上記高 γc ゴムシートは未加硫の状態であることが必要であり、これが加硫したものであるときは、ABS樹脂成形材料に強固に接着させることができなくなり、本発明の接着複合体を製造することができなくなる。積層されたABS樹脂成形材料と高 γc ゴムシートとは加熱され、高 γc ゴムシートを加硫すると同時に両者を接着させることができる。

【0017】本発明第2の発明においては、上述したのと同様にしてABS成形材料Aを作製し、他方、 γc が37～39mN/mの原料ゴム成分を含有するゴム組成物、変性NBRゴム組成物、IIRゴム組成物及び汎用ゴム組成物を同様にプレフォームして板状又はシート状の未加硫のシートa、b、c及び汎用ゴムシートBを作

製する。これらABS成形材料A、未加硫のシートa、b、c及び汎用ゴムシートBの厚さは、特に限定されるものではないが、通常、0.05mm以上であるのがよい。また、未加硫のゴムシートa、b、c及び汎用ゴムシートBには、上述した各種のコードで補強することができる。

【0018】本発明の第2の発明においては、高 γ cゴムシートa、変性NBRシートb、IIRシートc及び汎用ゴムシートBは、それぞれ未加硫の状態であることが必要である。これらの一つでも加硫されているときは、本発明の接着複合体を製造することができなくなるからである。これらの未加硫ゴムシートa、b、c及び超高分子量PEシートd並びに汎用ゴムシートBは、ABS樹脂成形材料Aに対して高 γ cゴムシートaを直接積層し、以下A/a/b/c/d/Bの順になるように積層する必要がある。ABS樹脂成形材料Aには高 γ cゴムシートaを直接積層しないと、他のゴムシートは強固に接着させることができないし、上記の順に積層することにより、ABS樹脂成形材料Aと汎用ゴムシートBとを強固に接着一体化することができる。

【0019】上記のごとく積層した後は、上記高 γ cゴムシートa、変性NBRシートb、IIRシートc及び汎用ゴムシートBがそれぞれ加硫し、かつ超高分子量PEシートdが融解する条件下に加熱する。加熱条件としては、未加硫ゴムシートa、b、c及び汎用ゴムシートBがそれぞれ加硫し、超高分子量PEシートdが融解する温度であれば、特に限定されるものではないが、好ましくは温度140~200℃で適度に加圧する条件にするのがよい。

【0020】

【実施例】

実施例1

ABS樹脂成形材料として、住友ノーガタック社製クララシック-MLAの2mm平板を150mm×50mm×2mmの大きさに切断した。高 γ cゴムシートとして、表1に示す配合のNBRゴム組成物イを使用して、150mm×50mm×0.1mmの未加硫のNBRシートを作製した。

【0021】これらABS樹脂成形材料と未加硫のNBRシートとを積層し、160℃で20分間加熱したところ、加硫されたNBRシートがABS樹脂成形材料に強固に接着した複合体が得られた。

実施例2~4、比較例1

ABS樹脂成形材料A及び高 γ cゴムシートaとして、実施例1と同様にして、ABS樹脂成形材料と未加硫のNBRシートとを作製した。

【0022】変性NBRシートbとして、日本ゼオン社製のZSC-2295、85重量%と日本ゼオン社製のZETPOL-2020（水素添加NBR）15重量%をロールで添加し、この混合物100重量部に対して、老化防止剤（“ナウガード”445）1.5重量部、有機過酸化物として化薬アクゾ社製“パーカドックス”14/40（1,3-ビスターシャリーブチルパーオキシイソプロピル・ベンゼン）5重量部をロールで混合したものを使用し、これをロールで150mm×50mm×0.1mmのシートに成形した。

【0023】IIRシートc及び汎用ゴムシートBとして、表1に示す配合のIIRゴム組成物ロ、3種類の汎用ゴム組成物ハー1（原料ゴム成分EPDM、 γ c=28mN/m）、ハー2（原料ゴム成分NR、 γ c=31mN/m）及びハー3（原料ゴム成分SBR、 γ c=33mN/m）を用いて、それぞれ150mm×50mm×0.5mmの未加硫のIIRシートc及び汎用ゴムシートB-1、B-2及びB-3を成形した。

【0024】超高分子量PEシートdとして、作新工業株式会社製の削り出し方式により作製された分子量500万のポリエチレンからなる厚さ0.05mmのフィルム状シートを用意した。上記ABS樹脂成形材料Aと、それぞれ汎用ゴムシートB-1、2、3との間に、未加硫のそれぞれ高 γ cゴムシートa、変性NBRシートb、IIRシートc、超高分子量PEシートdを、それぞれ同じ順序（A/a/b/c/d/B）に積層した後、160℃で30分間加熱し、未加硫のゴムシートa、b、c及び汎用ゴムシートB-1、2、3をそれぞれ加硫すると共に、超高分子量PEシートdを融解させ、接着複合体A/a/b/c/d/B-1（実施例2）、A/a/b/c/d/B-2（実施例3）、及びA/a/b/c/d/B-3（実施例4）を作製した。

【0025】また、比較のため、汎用ゴムシートB-4として、NBRゴム組成物イからなるゴムシートaを使用した以外は同様にして、接着積層体A/a/b/c/d/B-4（比較例1）を作製した。

【0026】

表1

ゴム組成物の種類	イ	ロ	ハ-1	ハ-2	ハ-3
NBR ($\gamma c=39$)	100	—	—	—	—
IIR ($\gamma c=27$)	—	100	—	—	—
NR ($\gamma c=31$)	—	—	100	—	—
EPDM ($\gamma c=28$)	—	—	—	100	—
SBR ($\gamma c=33$)	—	—	—	—	100
カーボンブラックHAF	45	50	45	80	55
酸化亜鉛	3	5	5	5	3
ステアリン酸	1	1	2	1	2
老化防止剤 *1	1	1	1	—	1
芳香族系プロセス油	—	—	5	—	1
パラフィン系プロセス油	—	5	—	30	—
プロセス油 (DOP)	5	—	—	—	—
加硫促進剤 NS *2	0.7	—	0.7	—	1.2
加硫促進剤 TT *3	—	—	—	1.5	—
加硫促進剤 M *4	—	—	—	0.5	—
加硫促進剤 TS *5	—	1.5	—	—	—
加硫促進剤 DM *6	—	0.5	—	—	—
硫黄	2.0	2.0	2.0	1.5	1.8

表1中の数値は、いずれも重量部である。

【0027】また、*1はN-フェニル-N'-イソブ
ロピル-p-フェニレンジアミン

*2はN-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェ
ンアミド

*3はテトラメチルチウラムジスルフィド

*4は2-メルカプトベンゾチアゾール

*5はテトラメチルチウラムモノスルフィド

*6はベンゾチアジルスルフィドである。

【0028】実施例2～4の接着複合体はいずれもA B
S樹脂成形材料Aと汎用ゴムシートB-1、B-2、B
-3とは、それぞれゴムシートa、b、c及び超高分子
量PEシートdを介して強固に接着一体化していた。し
かし、比較例1の接着複合体は、ゴムシートB-4と超
高分子量PEシートdとの間の接着性が低く容易に剥離
した。

実施例5、比較例2

実施例2において、汎用ゴムシートB-1を加硫し、こ
の加硫したゴムシートB-1'を積層した接着複合体A
/a/b/c/d/B-1'（実施例5）と、汎用ゴム
シートB-3を加硫し、この加硫したゴムシートB-
3'を積層した接着複合体A/a/b/c/d/B-
3'（比較例2）を製作した。

【0029】実施例5の接着複合体は、ABS樹脂成形
材料Aと汎用ゴムシートB-1'とはゴムシートa、

b、c及び超高分子量PEシートdを介して強固に接着
していた。これに対し、比較例2の接着複合体は、汎用
ゴムシートB-3'と超高分子量PEシートdとの間の
接着性が低く容易に剥離した。

比較例3、4

実施例2において、積層順序を変更した以外は、同様に
して接着複合体A/b/a/c/d/B-1（比較例
3）を作製した。しかし、この接着積層体はABS樹脂
成形材料Aと変性NBRシートbとの間が接着していな
かった。

【0030】

【発明の効果】本発明の第1の発明によれば、37～3
9mN/mの高 γc のゴム成分は、NBRのように、共
重合成分としてABS樹脂と同様にアクリロニトリルを
含有しているから、両者の臨界面張力 γc が近似する
ものと考えられる。このため、ABS樹脂と未加硫の高
 γc ゴムシートとを積層して加熱するときは、両者の選
択的な接着性により強固に接着一体化したABS樹脂と
ゴムとの接着複合体の製造が可能になると考えられる。

【0031】また、本発明の第2の発明によれば、上述
したABS樹脂成形材料Aに対し選択的に接着する高 γ

cゴムシートaを直接積層し、この高γcゴムシートaに順次、それぞれ相互間で良好な接着性を有する変性NBRシートb、IIRシートc、超高分子量PEシートd及び汎用ゴムシートBを、A/a/b/c/d/Bの*

*順に積層した後加熱することにより接着一体化することが可能となり、ABS樹脂と汎用ゴムの両特性を併せ有する接着複合体を製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³
 // B29K 21:00
 55:02
 B29L 9:00

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所

4F